A NIKKELOHYDROXYD KONSTITUCZIÓJA.

IRTA:
SZEGEDY ISTVAN.

DOLGOZAT A KOLOZSVÁRI FERENCZ JÓZSEF TUDOMÁNYEGYETEM KÉMIAI INTÉZETÉBŐL.
IGAZGATÓ: FABINYI RUDOLF DR.

(Különlenyomat a «Bányászati és Kohászati Lapok» 1913. évfolyamának 18-ik számából.)

A fémek kémiáját érintő része egy, «Az atomvolumenváltozásról» szóló dolgozatnak, melynek az anyagvizsgálatot érdeklő részeire itt egyszer rátérek.

Pallas részvénytársaság nyomdája Budapesten.

A $Ni(OH)_2$ molekulavolumenének, illetve sűrűségének meghatározásánál kiderült, hogy a képletnek megfelelő vegyület nincs előállítva. Dammer[1] nikkelhydroxydulhydrátot említ, mely 100° C.-on szárítatik és képlete $Ni(OH)_2 . H_2O$. Than[2] a következőket mondja: «Nikkelszulfát oldatát karbonáttól mentes káli- vagy nátronlúggal elegyítve, a nikkelhydroxyd almazöld színü csapadék alakjában válik ki; a csapadékot kimossuk és 100°-on megszárítjuk.» A konstitucziót csakis a czímül adott $Ni(OH)_2$-nek lehet érteni. Ilyen ellentétes adatok tisztázására szükséges volt a neutrális nikkeloszulfát oldatból káliumhydroxyddal kiejtett csapadék vizsgálata abban az irányban, hogy a $Ni(OH)_2$ konstitucziónak megfelelő vegyület milyen feltételek mellett nyerhető.

Anyag. Nikkeloszulfát és káliumhydroxyd. A nikkeloszulfátot Kahlbaum árubeli

[1] Dammer: Handbuch der anorganischen Chemie, 1893. III. 498.

[2] Than: A kisérleti kémia elemei, 1906. II. 263.

praeparatumából állítottam elő ötször való átkristályosítással, mikorra is nikkeltartalma az analitikai hibákon belől a molekulákból számítottal megegyezett. A káliumhydroxyd Merck purissimum, pro analysi, fémkáliumból gyártott volt, melynek esetleges karbonáttartalmát akként küszöböltem ki, hogy az épen kiejtés előtt feloldott hydroxydot kevés kénsavval nehány perczig főztem s ezt a most már csak káliumhydroxydot és káliumszulfátot tartalmazó oldatot használtam kiejtésre.

Ebbe öntöttem vékony sugárban, folytonos keverés közben a neutrális nikkelo-szulfát oldatát, hogy a csapadék minél kevesebb alkáliát zárhasson magába. És pedig fölös $NiSO_4$-oldatot, hogy a nehezen kimosható KOH helyett könnyebben eltávolítható K_2SO_4-el legyen dolgom. Az azonnal Büchner-szűrőn leszívott csapadékot forró vízzel való többszöri kimosás sem tisztíthatta meg egészen, mert az iszapszerü csapadék a keményszűrőt eltömte. Ezért az előzetesen 95—97° C.-on kiszárított s finomra aprított csapadékot forró vízzel még egyszer s már teljesen kimostam minden nehézség nélkül. Egy második, ugyancsak 95—97° C.-on történt szárítás után az annyag előkészítve, a továbbiakra készen állott.

Akként jártam el, hogy 100° C.-tól kezdődőleg 25—25° C.-onként magasabban

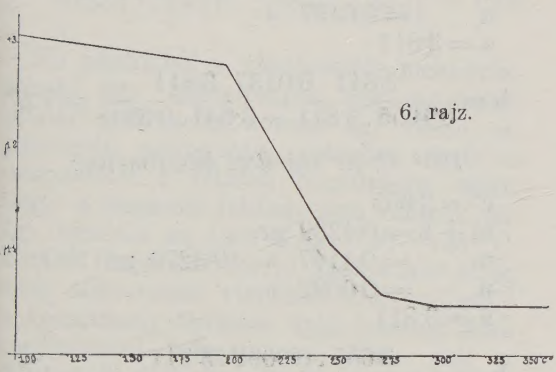
szárított készítményekre nézve meghatároztam, hogy ezek hányszorosai a bennök foglalt NiO-nak. Első kisérleteimet meghiusította az a körülmény, hogy a rendelkezésemre állott, egyszerü, vörösréz szárítószekrény hőmérséke igen egyenlőtlen 100° C.-nál magasabb hőmérséken, a szerint, hogy a gázégő hol áll a szekrény alatt, vagy hogy a hőmérőt hova alkalmazzuk. Ez az eltérés 50° C.-t is elérhet nehány cm.-nyi vízszintes távolságban. E hibaforrás kikapcsolására a szárítószekrény fenekére 1—1·5 cm. magasan homokot rétegeztem s e felett két asbesztlap tette egyenletessé a hőmérséket. Egyszerre csak néhány grammot szárítottam a felső és alsó asbesztlap közé helyezett porczellántégelyben akként, hogy az ebbe benyúló hőmérővel az anyagot kavarni lehetett. A leolvasott hőmérséket e berendezés mellett el lehet fogadni a hőmérő gömbjét körülvevő nehány cm^3-nyi anyag hőfokául. A szárítóból kinyúló higanyszál korrekcziója 25° C. intervallum mellett teljesen felesleges. Az így nyert értékeket a XV. táblázat és a 6. grafikon tünteti fel, mely utóbbin az abszczisszák a hőfokokat, az ordináták az illető hőfoknál szárított készítmény és a benne foglalt NiO viszonyát adják meg.

A görbe töréspontjai közti részeket szakaszoknak tekinthetjük s e szerint a

Szárítva C°-on	Órán át	Bemért anyag	Lemért NiO	Bemért anyag / NiO	Szín	Sűrűség
30°-on	150	0·1343	0·0963	1·395	Almazöld	3·302
30°-on	150	0·1232	0·0880	1·400	«	
100°-on	2	0·1393	0·1060	1·314	«	3·641
100°-on	2	0·2662	0·2030	1·311	«	
125°-on	2	0·2555	0·1973	1·295	«	3·655
125°-on	2	0·1684	0·1297	1·298	«	
150°-on	2	0·1715	0·1318	1·301	Sötét almazöld	3·667
150° on	2	0·2175	0·1673	1·299	« «	
175°-on	2	0·1544	0·1212	1·274	« «	3·742
175°-on	2	0·1773	0·1383	1·282	« «	
200°-on	2	0·1280	0·1002	1·278	Szürkés zöld	3·811
200°-on	2	0·1220	0·0956	1·276	« «	
225°-on	2	0·0719	0·0603	1·192	Sötét szürke	4·560
225°-on	2	0·0884	0·0755	1·171	« «	
250°-on	2	0·0828	0·0744	1·113	Fekete	5·146
250°-on	2	0·0816	0·0738	1·106	«	
275°-on	2	0 0964	0·0913	1·056	«	5·388
275°-on	2	0·1399	0·1316	1·063	«	
300°—400°	2	0·0785	0·0750	1·047	«	5·673
300°—400°	2	0·1416	0·1346	1·050	«	

beállítás szerint az I., II., stb. szakaszról beszélhetünk.

Az I. szakaszban (100—200° C.) a $Ni(OH)_2$ adhézionált nedvessége párolog el. Az igen kis szemnagyságu — igen nagy felületü — csapadékhoz tapadt víz felületi feszültsége igen nagy kell, hogy legyen. Ez következik az adhézionált



6. rajz.

nedvesség sűrűségéből is, mely levezethető a keverékek eredő sűrűségét megadó kifejezésből:

$$c' = \frac{(m+n)\,ab}{mb+na},$$

melyben c' az eredő sűrűség, a az m tömegü A komponens és b az n tömegü B komponens sűrűsége. Ha B az adhézionált nedvesség, ennek ismeretlen sűrűsége

$$b = \frac{c' na}{a(m+n) - c' m}$$

$A = Ni(OH)_2$; $a = 3{\cdot}811$.

100° C.-on szárított készítmény:

$c' = 3{\cdot}641$
$m + n = 0{\cdot}4055$ gr.
$m = 0{\cdot}3918$ « (0·3090 NiO)
$n = 0{\cdot}0137$ «
$a = 3{\cdot}811$

$$b = \frac{3{\cdot}641 \,.\, 0{\cdot}0137 \,.\, 3{\cdot}811}{0{\cdot}4055 \,.\, 3{\cdot}811 - 3{\cdot}641 \,.\, 0{\cdot}3918} = 1{\cdot}27$$

125° C.-on szárított készítmény:

$c' = 3{\cdot}655$
$m + n = 0{\cdot}4239$ gr.
$m = 0{\cdot}4147$ « (0·3270 gr. NiO)
$n = 0{\cdot}0092$ «
$a = 3{\cdot}811$

$$b = \frac{3{\cdot}655 \,.\, 0{\cdot}0092 \,.\, 3{\cdot}811}{0{\cdot}4239 \,.\, 3{\cdot}811 - 3{\cdot}655 \,.\, 0{\cdot}4147} = 1{\cdot}28$$

150° C.-on szárított készítmény:

$c' = 3{\cdot}667$
$m + n = 0{\cdot}3890$ gr.
$m = 0{\cdot}3793$ « (0·2991 gr. NiO)
$n = 0{\cdot}0097$ «
$a = 3{\cdot}811$

$$b = \frac{3{\cdot}667 \,.\, 0{\cdot}0097 \,.\, 3{\cdot}811}{0{\cdot}3890 \;\; 3{\cdot}811 - 3{\cdot}667 \,.\, 0{\cdot}3793} = 1{\cdot}48$$

175° C.-on szárított készítmény:

$c' = 3{\cdot}742$

$m + n = 0{\cdot}3317$ gr.

$m = 0{\cdot}3291$ « (0·2595 gr. NiO)

$n = 0{\cdot}0026$ «

$a = 3{\cdot}811$

$$b = \frac{3{\cdot}742 \,.\, 0{\cdot}0026 \,.\, 3{\cdot}811}{0{\cdot}3317 \,.\, 3{\cdot}811 - 3{\cdot}742 \,.\, 0{\cdot}3291} = 1{\cdot}13.$$

Ez adatokból a víztelenedés mechanizmusát úgy képzelhetjük, hogy az adhézionált nedvesség, a mint egy része elpárolgott, vékonyabb rétegben fedi a csapadékot s felületi feszültsége, minthogy a csapadék felülete nem változik, nő. Így történik ez 150° C.-ig. 150—175° C. közt a fázishatár forrni kezd s 200° C.-ig csak abszorbeált vízgőzről lehet szó, mely a készítmény lehülése után (esetleg apró cseppekben) visszamarad. Erre vall a 100—150° C.-ig emelkedő sűrűség 1·27, 1·28, 1·48 s a 175° C.-nál már csökkent 1·13.

200° C.-nál a $\frac{\text{készítmény}}{\text{NiO}}$ hányados 1·277,

mely érték 0·71%-kal tér el az elméleti 1·268-tól. A víztelen, $Ni(OH)_2$ konstitucziójú hydrát tehát 200° C. körül exisztál; nem almazöld, hanem szürkés-zöld. 205° C.-on a készítmény egész tömegében forrás-

szerü jelenséggel (a hőmérő igen kis súrlódással mozgatható, gáz-, illetve gőzfejlődés) veszíteni kezdi konstituczióvizét.

A II. szakaszban (200—250° C.) veszti ezt el teljesen. A 225° C.-on szárított készitmény $Ni(OH)_2$ és Ni_2O_3 keveréke, melyeknek viszonya a fent használt képletből levezethető.

$$c' = \frac{(m+n)\,ab}{mb+na} \text{ és } \frac{m}{n} = \frac{ab - c'a}{c'b - ab}.$$

Helyes munka esetén ejtett hibák elsőrendü kis mennyiségeknek tekinthetők. Minthogy itt ezek szorzatának, tehát másodrendü kis mennyiségeknek különbsége úgy a számlálóban, mint nevezőben előfordul, a kifejezés megbízható.

$$A = Ni(OH)_2$$
$$B = Ni_2O_3.$$

Az

$$\frac{m}{n} = \frac{ab - c'a}{c'b - ab}$$

kifejezés átalakítható:

$$\frac{m}{n} = \frac{b - c'}{\frac{c'b}{a} - b},$$

mely szerint, ha

$$c' = 4{\cdot}560$$
$$a = 3{\cdot}811$$
$$b = 5{\cdot}146,$$

$$\frac{m}{n} = \frac{5{\cdot}146 - 4{\cdot}560}{\frac{4{\cdot}560 \,.\, 5{\cdot}146}{3{\cdot}811} - 5{\cdot}146} = \frac{0{\cdot}586}{1{\cdot}011} = 0{\cdot}58.$$

Ha $n = 1$, akkor $m = 0{\cdot}58$ és $m + n = 1{\cdot}58$. $1{\cdot}58 : 0{\cdot}58 = 100 : x$; $x = 37\%$. A 225° C.-on szárított készítményben 37% $Ni(OH)_2$ és 63% Ni_2O_3 foglaltatik.

250° C.-on a $\frac{\text{készítmény}}{NiO}$ hányados 1·110, mely 0·27%-kal tér el a Ni_2O_3-nak megfelelő $\frac{Ni_2O_3}{2\,NiO} = 1{\cdot}107$ hányadostól. 225—250° közt változik a készítmény színe feketére. 250° C. körül tehát a fekete színü Ni_2O_3 exisztál.

A III. szakaszban (250—300° C.) a Ni_2O_3 O-t veszít s Ni_3O_4-é alakul. 275° C.-on a készítmény Ni_2O_3 és Ni_3O_4 keveréke. A komponensek viszonya itt is kiszámítható.

$$A = Ni_2O_3$$
$$B = Ni_3O_4$$

$$c' = 5{\cdot}388$$
$$a = 5{\cdot}146$$
$$b = 5{\cdot}673$$

$$\frac{m}{n} = \frac{5{\cdot}673 - 5{\cdot}388}{\frac{5{\cdot}673 \,.\, 5{\cdot}388}{5{\cdot}146} - 5{\cdot}673} = \frac{0{\cdot}285}{0{\cdot}267} = 1{\cdot}07$$

Ha $n = 1$, akkor $m = 1{\cdot}07$ és $m + n = 2{\cdot}07$. $2{\cdot}07 : 1{\cdot}07 = 100 : x$; $x = 52\%$. A 275° C.-on szárított készítmény e szerint 52% Ni_2O_3-at és 48% Ni_3O_4-et tartalmaz.

A IV. szakaszban (300 –>360° C.) nyert készítmény hányadosa 1·049, mely 2·1%-kal tér el a $\frac{Ni_3O_4}{3\,NiO} = 1{\cdot}071$-től. A Ni_3O_4 exisztenciájának felvételére (bár a nyert hányados kissé alacsony) az a tény kényszerít, hogy a 300° C.-on nyert készítmény higanyhőmérővel követhető magasabb hőfokokon sem változik s legalább 400° C.-ig létezik.

A NiO-ig való követése a disszocziácziónak szükséges berendezés hiján nem volt kivihető; a görbe további alakjára nézve bizonyos, hogy esik mindaddig 400° C.-tól kezdve, mig jelzési módunk szerint a NiO-nak megfelelő 1 hányadost eléri.

Sürüség. A különböző hőfokokon nyert készítmények sűrűsége Booth piknométerrel határoztatott meg. Elsősorban is a piknométernek pontos vízértéke, különböző hőfokon (középhőmérsék: 19·9° C.) megejtett négy mérésből, melyek a középhőmérsékre vannak átszámítva. Az átszámítás

$$p = p_0 + p_0 [3\,\beta\,(t - t_0) + Q - Q_0]$$

kifejezés szerint történt, melyben

p = a 19·9° C.-ra számított vízérték,
p_0 = a t_0 C°-nál mért vízérték,
$3\beta = 0{\cdot}000025$ = az üveg köbös kiterjedési koefficziense,
t = 19·9° C.,
Q = 0·99829 = a víz sűrűsége 19·9° C.-nál,
Q_0 = a víz sűrűsége t_0 C°-nál.

1. $p_0 = 25{\cdot}0028$ gr.
$t_0 = 19{\cdot}1°$ C.
$Q_0 = 0{\cdot}99845$
$p = 25{\cdot}0028 + 25\,[0{\cdot}000025\,(19{\cdot}9 - 19{\cdot}1) + 0{\cdot}99829 - 0{\cdot}99845] = 24{\cdot}9993$ gr.

2. $p_0 = 25{\cdot}0013$ gr.
$t_0 = 19{\cdot}3°$ C.
$Q_0 = 0{\cdot}99841$
$p = 25{\cdot}0013 + 25\,[0{\cdot}000025\,(19{\cdot}9 - 19{\cdot}3) + 0{\cdot}99829 - 0{\cdot}99841] = 24{\cdot}9985$ gr.

3. $p_0 = 24{\cdot}9975$ gr.
$t_0 = 20{\cdot}0°$ C.
$Q_0 = 0{\cdot}99827$
$p = 24{\cdot}9975 + 25\,[0{\cdot}000025\,(19{\cdot}9 - 20{\cdot}0) + 0{\cdot}99829 - 0{\cdot}99827] = 24{\cdot}9980$ gr.

4. $p_0 = 24{\cdot}9928$ gr.
$t_0 = 21{\cdot}0°$ C.
$Q_0 = 0{\cdot}99806$

$$p = 24{\cdot}9928 + 25\ [0{\cdot}000025\ (19{\cdot}9 - 21{\cdot}0) + 0{\cdot}99829 - 0{\cdot}99806] = 24{\cdot}9978 \text{ gr.}$$

Szám	p_0	t_0	$p_{19{\cdot}9^0}$	Differenczia a középértéktől
1	25·0028	19·1	24·9993	+ 0·0009
2	25·0013	19·3	24·9985	+ 0·0001
3	24·9975	20·0	24·9980	— 0·0004
4	24·9928	21·0	24·9978	— 0·0006

A 19·9° C.-ra vonatkoztatott vízértékek középértéke 24·9984, a melylyel számítottam az összes sűrűséget és pedig 4° C.-u vízre és légüres térre.

$$s = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda\ ;\ w = m + P_0 - P + (P_0 - \pi)[Q - Q_0 + 3\beta(t - t_0)]$$

m = a bemért készítmény tömege,

w = a kiszorított víz tömege a mérés hőfokán,

Q = a víz sűrűsége a mérés hőfokán,

$\lambda = 0{\cdot}0012$ = a levegő sűrűsége,

$P_0 = 63{\cdot}6370$ gr. = a piknométer súlyának s a 19·9° C. melletti vízértéknek összege,

P = a t C°-on mért súlya a készítménynyel és vízzel telt piknométerek,

$\pi = 38{\cdot}6386$ gr. = a piknométer súlya,

$P_0 - \pi = 25$,

$Q_0 = 0{\cdot}99829$ = a víz sűrűsége 19·9° C.-on,
$3\beta = 0{\cdot}000025$ = az üveg köbös kiterjedési koefficziense,
t = a mérés hőfoka,
$t_0 = 19{\cdot}9°$ C.

100° C.-on szárított készítmény:

$$m = 0{\cdot}3647 \text{ gr.}$$
$$P = 63{\cdot}9022 \text{ «}$$
$$t = 19{\cdot}8° \text{ C.}$$
$$Q = 0{\cdot}99831$$

$$w = 0{\cdot}3647 + 63{\cdot}6370 - 63{\cdot}9022 + 25\,[0{\cdot}99831 - 0{\cdot}99829 + 0{\cdot}000025\,(19{\cdot}8 - 19{\cdot}9)] = 0{\cdot}0999$$

$$s = \frac{0{\cdot}3647}{0{\cdot}0999}\,(0{\cdot}99831 - 0{\cdot}0012) + 0{\cdot}0012 = 3{\cdot}641.$$

125° C.-on szárított készítmény:

$$m = 0{\cdot}5678 \text{ gr.}$$
$$P = 64{\cdot}0453 \text{ «}$$
$$t = 20{\cdot}9° \text{ C.}$$
$$Q = 0{\cdot}99808$$

$$w = 0{\cdot}5678 + 63{\cdot}6370 - 64{\cdot}0453 + 25\,[0{\cdot}99808 - 0{\cdot}99829 + 0{\cdot}000025\,(20{\cdot}9 - 19{\cdot}9)] = 0{\cdot}1549$$

$$s = \frac{0{\cdot}5678}{0{\cdot}1549}\,(0{\cdot}99808 - 0{\cdot}0012) + 0\,0012 = 3{\cdot}655.$$

150° C.-on szárított készítmény:

$$m = 0{\cdot}4905 \text{ gr.}$$
$$P = 63{\cdot}9918 \text{ «}$$
$$t = 20{\cdot}6^{\circ} \text{ C.}$$
$$Q = 0{\cdot}99818$$

$$w = 0{\cdot}4905 + 63{\cdot}6370 - 639918 + \\ + 25\,[0{\cdot}99818 - 0{\cdot}99829 + \\ + 0{\cdot}000025\,(20{\cdot}6 - 19{\cdot}9)] = 0{\cdot}1334$$

$$s = \frac{0{\cdot}4905}{0{\cdot}1334}\,(0{\cdot}99818 - 0{\cdot}0012) + \\ + 0{\cdot}0012 = 3{\cdot}667.$$

175° C.-on szárított készítmény:

$$m = 0{\cdot}5204 \text{ gr.}$$
$$P = 64{\cdot}0169 \text{ «}$$
$$t = 20{\cdot}1^{\circ} \text{ C.}$$
$$Q = 0{\cdot}99825$$

$$w = 0{\cdot}5204 + 63{\cdot}6370 - 64{\cdot}0169 + \\ + 25\,[0{\cdot}99825 - 0{\cdot}99829 + \\ + 0{\cdot}000025\,(20{\cdot}1 - 19{\cdot}9)] = 0{\cdot}1387$$

$$s = \frac{0{\cdot}5204}{0{\cdot}1387}\,(0{\cdot}99825 - 0{\cdot}0012) + \\ + 0{\cdot}0012 = 3{\cdot}742.$$

200° C.-on szárított készítmény. $Ni(OH)_2$

$$m = 0{\cdot}5327 \text{ gr.}$$
$$P = 64{\cdot}0325 \text{ «}$$
$$t = 19{\cdot}4^{\circ} \text{ C.}$$
$$Q = 0{\cdot}99839$$

$$w = 0{\cdot}5327 + 63{\cdot}6370 - 64{\cdot}0325 + \\ + 25\,[0{\cdot}99839 - 0\,99829 + \\ + 0{\cdot}000025\,(19{\cdot}4 - 19{\cdot}9)] = 0{\cdot}1394$$

$$s = \frac{0{\cdot}5327}{0{\cdot}1394}\,(0{\cdot}99839 - 0{\cdot}0012) + \\ + 0{\cdot}0012 = 3{\cdot}811.$$

225° C.-on szárított készítmény:

$$m = 0{\cdot}4061 \text{ gr.}$$
$$P = 63{\cdot}9505 \text{ «}$$
$$t = 20{\cdot}7^{\circ} \text{ C.}$$
$$Q = 0\,99812$$

$$w = 0{\cdot}4061 + 63{\cdot}6370 - 63{\cdot}9505 + \\ + 25\,[0{\cdot}99812 - 0{\cdot}99829 + \\ + 0{\cdot}000025\,(20{\cdot}7 - 19{\cdot}9)] = 0{\cdot}0888$$

$$s = \frac{0{\cdot}4061}{0{\cdot}0888}\,(0{\cdot}99812 - 0{\cdot}0012) + \\ + 0{\cdot}0012 = 4{\cdot}560.$$

250° C.-on szárított készítmény. Ni_2O_3.

$$m = 0{\cdot}4050 \text{ gr.}$$
$$P = 63{\cdot}9635 \text{ «}$$
$$t = 19{\cdot}9^{\circ} \text{ C.}$$
$$Q = 0{\cdot}99829$$

$$w = 0{\cdot}4050 + 63{\cdot}6370 - 63{\cdot}9635 = 0{\cdot}0785$$

$$s = \frac{0{\cdot}4050}{0{\cdot}0785}\,(0{\cdot}99829 - 0{\cdot}0012) + \\ + 0{\cdot}0012 = 5{\cdot}146.$$

275° C.-on szárított készítmény:

$$m = 0{\cdot}4343 \text{ gr.}$$
$$P = 63{\cdot}9944 \text{ «}$$
$$t = 19{\cdot}1^{\circ} \text{ C.}$$
$$Q = 0{\cdot}99845$$

$$w = 0{\cdot}4343 + 63{\cdot}6370 - 64{\cdot}9944 + 25\,[0{\cdot}99845 - 0{\cdot}99829 + 0{\cdot}000025\,(19{\cdot}1 - 19{\cdot}9)] = 0{\cdot}0804$$

$$s = \frac{0{\cdot}4343}{0{\cdot}0804}\,(0{\cdot}99845 - 0{\cdot}0012) + 0{\cdot}0012 = 5{\cdot}388.$$

300—>360° C.-on szárított készítmény.
Ni_3O_4.

$$m = 0{\cdot}4971 \text{ gr.}$$
$$P = 64{\cdot}0489 \text{ «}$$
$$t = 19{\cdot}4^{\circ} \text{ C.}$$
$$Q = 0{\cdot}99839$$

$$w = 0{\cdot}4971 + 63{\cdot}6370 - 64{\cdot}0489 + 25\,[0{\cdot}99839 - 0{\cdot}99829 + 0{\cdot}000025\,(19{\cdot}4 - 19{\cdot}9)] = 0{\cdot}0874$$

$$s = \frac{0{\cdot}4971}{0{\cdot}0874}\,(0{\cdot}99839 - 0{\cdot}0012) + 0{\cdot}0012 = 5{\cdot}673.$$

Annak eldöntésére, hogy 100° C. alatt nem létezik-e szabályosan hydrátozott hydroxyd, előzetes szárítás nélkül tökéletesen kimosott csapadékot 30° C.-on 150 óra hosszat szárítottam. A XV. táblázat

1. és 2. sorában foglalt analizis szerint a készítmény *nem felel meg* hydrátozott vegyületnek. Sűrűsége:

$$m = 0{\cdot}4271 \text{ gr}$$
$$P = 63{\cdot}9347 \text{ «}$$
$$t = 20{\cdot}0^{0} \text{ C.}$$
$$Q = 0{\cdot}99827$$

$$w = 0{\cdot}4271 + 63{\cdot}6340 - 63{\cdot}9347 + 25\,[0{\cdot}99827 - 0{\cdot}99829 + 0{\cdot}000025\,(20\,0 - 19{\cdot}9)] = 0{\cdot}1290$$

$$s = \frac{0{\cdot}4271}{0{\cdot}1290}\,(0{\cdot}99827 - 0{\cdot}0012) + 0{\cdot}0012 = 3{\cdot}302.$$

* * *

A forró $NiSO_4$ oldatból kiejtett $Ni(OH)_2 . xH_2O$ konstitucziójának megállapítása maradt még hátra. Szemmel láthatólag a Büchner-tölcséren leszívott csapadék is sokkal voluminózusabb, mint akár a 30° C.-on szárított. Szárításnál az eredeti térfogat $\frac{1}{20} - \frac{1}{40}$ részére zsugorodik össze. E csapadék tömegének közvetlen meghatározása ki nem vihető, mert az esetleg «kötött» víztartalomnak függenie kell a nyomástól s így azt kipréselni nem szabad. Közvetett meghatározásul piknométeres eljárást használtam, mely minden hasonló esetben alkalmazható, ha 5%-nál nagyobb pontosságot nem igényelünk. Ha

$x =$ a csapadék súlya,
$s =$ a csapadék sűrűsége,
$a =$ a piknométerben foglalt csapadék és piknométerfolyadék súlya,
$b =$ a piknométer térfogata és
$d' =$ a piknométerfolyadék sűrűsége, érvényes, hogy

$$s = \frac{d' x}{b d' + x - a}.$$

Ha x és s is ismeretlen, akkor két mérést kell megejteni két különböző sűrűségü piknométerfolyadékkal. (Ha két-két meghatározás értékei az 5%-nyi hibahatáron túl különböznek, akkor a két különböző koncentrációju piknométerfolyadék a konstitucióban eltolódást okoz.) Legegyszerübb a csapadék feletti piknométerfolyadék koncentrációviszonyainak változtatása. A d' értéken kívül minden mást ugyanazzal a piknométerrel mérve (ha a konstitució nem változik) x, s és b állandó értékek. Az első mérésre érvényes, hogy

$$s = \frac{d_1 x}{b d_1 + x - a_1},$$

a másodikra, hogy

$$s = \frac{d_2 x}{b d_2 + x - a_2},$$

hol d_1 és d_2 a két piknométerfolyadék sűrűsége és a_1 és a_2 a piknométerben fog-

lalt csapadék és piknométerfolyadék súlya az első és második mérésnél.

$$\frac{d_1 x}{b d_1 + x - a_1} = \frac{d_2 x}{b d_2 + x - a_2}$$

$b d_1 d_2 x + d_1 x^2 - a_2 d_1 x = b d_1 d_2 x + d_2 x^2 - a_1 d_2 x$, rendezve

$$x^2 - \frac{a_1 d_2 - a_2 d_1}{d_1 - d_2} x = 0.$$

E másodfoku egyenlet *0* gyöke itt nem jön számba, csupán az

$$x = \frac{a_1 d_2 - a_2 d_1}{d_1 - d_2}$$

megoldás és annak is csak abszolut értéke, tekintet nélkül az előjelre. Abban az esetben, ha d_1 és d_2 ugyanazzal a piknométerrel volt mérve

$$d_1 = \frac{p_1}{b'} \quad \text{és} \quad d_2 = \frac{p_2}{b'},$$

$$x = \frac{a_1 \frac{p_2}{b'} - a_2 \frac{p_1}{b'}}{\frac{p_1}{b'} - \frac{p^2}{b'}},$$

illetve $x = \frac{a_1 p_2 - a_2 p_1}{p_1 - p_2}$,

mely a végső formulázás s a számítás e szerint történik. p_1 és p_2 a b' térfogatu

piknométert betöltő d_1 és d_2 sűrűségü piknométerfolyadék súlya. Mind a négy mérésnek egyazon hőfokra kell vonatkoznia; tehát vagy ugyanegy hőmérséken ejtendők meg, vagy a különböző hőfokokon nyert adatok temperaturcoefficziensek segélyével ugyanegy hőfokra számítandók át.

Az eljárás alkalmazhatóságának igazolására négy előzetes meghatározást végeztem ismert súlyu üveggyöngygyel. Az indirekt módszer s a direkt mérés közti differenczia maximálisan 5%-ot tett ki, a mi érthető abból, hogy a számlálóban szereplő mennyiségek mérésénél elkövetett hibák, mint *másodrendü* kis mennyiségek különbsége, a nevezőben pedig, mint *elsőrendü* kis mennyiségek különbsége befolyásolják és korlátozzák a pontosságot.

p_1 mindig víz, p_2 $NiSO_4$ oldat volt; a_1 temperaturacoefficziense számítással 0·0048-nak adódott (direkt a piknométerre vonatkoztatva), a_2 és p_2 temperaturacoefficziensét (szintén a piknométerre) esetenként határoztam meg; úgy a_1, mint a_2 és p_2-nél ez érték 20° C. körüli hőmérsékre érvényes. A mérések adatai a hőfokok középértékére számíttattak.

I.

Bemérve = 2·9414 a_1 temp. coeff. = 0·0048

Középhőmérsék = 20·7° C. a_2 és p_2 « « = 0·0105

$a_1^{19·5°} = 26·8450$ gr. $a_1 = 26·8450 + 0·0048\,(19·5 - 20\,7) = 26·8392$ gr.

$p_1^{19·9°} = 24·9984$ « $p_1 = 24·9984 + 25\,[0·000025\,(20·7 - 19·9) +$

$+ 0·99813 - 0·99829] = 24·9949$ gr.

$a_2^{21·6°} = 33·1527$ « $a_2 = 33·1527 + 0·0105\,(21·6 - 20·7) = 33·1622$ gr.

$p_2^{21·0°} = 31·6294$ « $p_2 = 31·6294 + 0·0105\,(21·0 - 20·7) = 31·6326$ «

$$x = \frac{26·8392 \,.\, 31·6326 - 33·1622 \,.\, 24·9949}{24·9949 - 31·6326} = 3·0293 \text{ gr.}$$

Differenczia = 0·0879 gr.; százalékban: 3·0%.

Bemérve = 2·5435 gr. a_1 temp. coeff. = 0·0048

Középhőmérsék = 20·5° C. a_2 és p_2 « « = 0·0066

$a_1^{20·6°} = 26·5834$ gr. $a_1 = 26·5834 + 0·0048\,(20·6 - 20·5) = 26·5839$ gr.

$p_1^{19·9°} = 24·9984$ « $p_1 = 24·9984 + 25\,[0·000025\,(20·5 - 19·9) + 0·99815 - 0·99829] = 24·9953$ gr.

$a_2^{20·1°} = 28·5988$ « $a_2 = 28·5988 + 0·0066\,(20·6 - 20·5) = 28·5992$ gr.

$p_2^{20·5°} = 27·0805$ « $p_2 = 27·0805 + 0·0066\,(20·3 - 20·5) = 27·0792$ «

$$x = \frac{26·5839 \,.\, 27·0792 - 28·5992 \,.\, 24·9953}{24·9953 - 27·0792} = 2·4078 \text{ gr.}$$

Differenczia = — 0·1357 gr.; százalékban: — 5·3%.

III.

Bemérve = 3·8383 gr. a_1 temp. coeff. = 0·0048

Középhőmérsék = 21·7° C. a_2 és p_2 « « = 0·0105

$a_1^{21·5°} = 27·3973$ gr. $a_1 = 27·3973 + 0·0048\,(21·5 - 21·7) = 27\,3963$ gr.

$p_1^{9·9°} = 24·9984$ « $p_1 = 24·9984 + 25\,[0·000025\ (21·7 - 19·9) +$

$+ 0·99791 - 0·99829] = 24·9901$ gr.

$a_2^{22·7°} = 33·6172$ « $a_2 = 33·6172 + 0·0105\,(22·7 - 21·7) = 33·6277$ gr.

$p_2^{21·0°} = 31·6294$ « $p_2 = 31·6294 + 0·0105\,(21·0 - 21·7) = 31·6220$ «

$$x = \frac{27·3963 \,.\, 31·6220 - 33·6277 \,.\, 24·9901}{24·9901 - 31·6220} = 3·9154 \text{ gr.}$$

Differenczia = 0·0771 gr.; százalékban: 2·0%.

IV.

Bemérve = 5·2312 gr. a_1 temp. coeff. = 0·0048

Középhőmérsék = 21·0° C. a_2 és p_2 « « = 0·0105

$a_1^{20·1°} = 28·2776$ gr. $a_1 = 28·2776 + 0·0048\,(20·1 - 21·0) = 28·2733$ gr.

$p_1^{19·9°} = 24·9984$ « $p_1 = 24·9984 + 25\,[0·000025\,(21·0 - 19·9) + 0·99806 - 0·99829] = 24·9934$ gr.

$a_2^{21·8°} = 34·3819$ « $a_2 = 34·3819 + 0·0105\,(21·8 - 21·0) = 34·3403$ gr.

$p_2^{21·0°} = 31·6294$ « $p_2 = 31·6294$ gr.

$$x = \frac{28·2733 \,.\, 31·6294 - 34·3403 \,.\, 24·9934}{24·9934 - 31·6294} = 5·4229 \text{ gr.}$$

Differenczia = 0·1917 gr.; százalékban: 3·9%.

A $Ni(OH)_2 . xH_2O$ csapadék konstitucziójának meghatározására egy kb. 50 cm^3-es (a_1 és a_2) és a már említett Booth-piknométert (p_1 és p_2) használtam. p_1 és p_2 különböző koncentrácziójú $NiSO_4$-oldat. Az első meghatározás esetében p_1-et töményítettem p_2-re, a második esetben p_1-et higítottam p_2-re. A kivitel részletei (piknométerbe hozás, a csapadékhoz tapadt levegő kiszivattyuzása, leülepítés, stb.) aránylag soká eltartanak. A temperatura-coefficiensek itt is a piknométerre vonatkoznak s az a_1 és a_2 esetében annak meghatározásánál a csapadék térfogatát elhanyagoltam.

Első meghatározás:

Temp. coeff.: $p_1 : 0{\cdot}0057$; $a_1 : 0{\cdot}0114$.
$p_2 : 0{\cdot}0072$; $a_2 : 0{\cdot}0144$.
Középhőmérsék: $20{\cdot}0^0$ C.

$a_1^{19{\cdot}5^0} = 52{\cdot}0666$ gr. $\quad a_1 = 52{\cdot}0666 + 0{\cdot}0114\,(19{\cdot}5 - 20{\cdot}0) = 52{\cdot}0609$ gr.
$p_1^{19{\cdot}4^0} = 25{\cdot}9485$ « $\quad p_1 = 25{\cdot}9485 + 0{\cdot}0057\,(19{\cdot}4 - 20{\cdot}0) = 25{\cdot}9451$ «
$a_2^{20{\cdot}2^0} = 53{\cdot}9439$ « $\quad a_2 = 53{\cdot}9439 + 0{\cdot}0144\,(20{\cdot}2 - 20{\cdot}0) = 53{\cdot}9468$ «
$p_2^{20{\cdot}8^0} = 26{\cdot}7832$ « $\quad p_2 = 26{\cdot}7832 + 0{\cdot}0072\,(20{\cdot}8 - 20{\cdot}0) = 26{\cdot}7832$ «

$$x = \frac{52{\cdot}0609 \,.\, 26{\cdot}7832 - 53{\cdot}9468 \,.\, 25{\cdot}9451}{25{\cdot}9451 - 26{\cdot}7832} = 5{\cdot}920 \text{ gr.}$$

Analizis szerint az 5·920 gr. csapadékban 0·1901 gr. NiO van.

$$\frac{\text{Csapadék}}{\text{NiO}} = \frac{5{\cdot}920}{0{\cdot}1901} = 31.$$

Második meghatározás:

Temp. coeff.: $p_1 : 0{\cdot}0070$; $a_1 : 0{\cdot}0140$.
$p_2 : 0{\cdot}0058$; $a_2 : 0{\cdot}0116$.
Középhőmérsék: $23{\cdot}3^0$ C.

$a_1^{23{\cdot}7^0} = 53{\cdot}6432$ gr. $\quad a_1 = 53{\cdot}6432 + 0{\cdot}0140\,(23{\cdot}7 - 23{\cdot}3) = 53{\cdot}6488$ gr.
$p_1^{22{\cdot}9^0} = 26{\cdot}7843$ « $\quad p_1 = 26{\cdot}7843 + 0{\cdot}0070\,(22{\cdot}9 - 23{\cdot}3) = 26{\cdot}7815$ «
$a_2^{22{\cdot}9^0} = 51{\cdot}4521$ « $\quad a_2 = 51{\cdot}4521 + 0{\cdot}0116\,(22{\cdot}9 - 23{\cdot}3) = 51{\cdot}4475$ «
$p_2^{23{\cdot}8^0} = 25{\cdot}3371$ « $\quad p_2 = 25{\cdot}3371 + 0{\cdot}0058\,(23{\cdot}8 - 23{\cdot}3) = 25{\cdot}3400$ «

$$x = \frac{53{\cdot}6488\,.\,25{\cdot}3400 - 51{\cdot}4475\,.\,26{\cdot}7815}{26{\cdot}7815 - 25{\cdot}3400} = 12{\cdot}716.$$

Analizis szerint a 12·712 gr. csapadékban 0·2228 gr. NiO van.

$$\frac{\text{Csapadék}}{\text{NiO}} = \frac{12{\cdot}712}{0{\cdot}2228} = 57.$$

A kiesett nikkelohydroxyd e szerint nem tartalmaz meghatározott molekula hydrátvizet, hanem valószinüleg még eddig nem ismert okból lazán és labilisen köt H_2O molekulákat, melyeknek száma, mint a nagyságrendben egyező, de egyébként eléggé eltérő hányadosok, 31 és 57 mutatják, a folyós fázis konczentrációváltozásával eltolódik, mely változásban az elektrolytnek (itt $NiSO_4$) kell szerepet játszania.